

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PTU

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 MAR 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 00 080.1

Anmelddatag: 04. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: Deutsche Telekom AG, 53113 Bonn/DE

Bezeichnung: Erhöhung der Resistenz von Kristallen gegen
„Optical Damage“

IPC: C 30 B, C 01 G, G 02 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
 Im Auftrag

Remus

P02146



- 1 -

23.12.2002

BD T-P02146B

Deutsche Telekom AG

Friedrich-Ebert-Allee 140

D - 53113 Bonn

Erhöhung der Resistenz von Kristallen gegen „Optical Damage“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird.

Lithiumniobat und Lithiumtantalat sind oxidische Kristalle, die zahlreiche Anwendungen in der nichtlinearen Optik finden. So dienen sie beispielsweise in der integrierten Optik als Substrate für die Wellenleiterherstellung. Mittels des elektrooptischen Effekts lassen sich durch Anlegen einer Spannung die Brechungsindizes des Kristalls verändern, was Lithiumniobat zu einem vielfach verwendeten Material beim Bau schneller Modulatoren für die Telekommunikation macht. In den Bereichen der Frequenzverdopplung und der Frequenzkonversion von Laserlicht ist Lithiumniobat aufgrund seiner großen nichtlinearen Koeffizienten ein wichtiges Material. Insbesondere hat die Möglichkeit, das Material periodisch zu polen (PPLN – „periodically poled lithium niobate“), zu vielen bedeutenden Anwendungen geführt. So wird PPLN beispielsweise zum Bau durchstimmbbarer Lichtquellen, sogenannter optischer parametrischer Oszillatoren („OPO's“),

genutzt. Bei allen hier exemplarisch genannten Anwendungen kann der optische Schaden als Problem auftreten.

Für OPO's werden Volumenkristalle verwendet, die beispielsweise 20 mm lang sind und einen Querschnitt von $1 \times 5 \text{ mm}^2$ haben. Da in der Regel höhere Intensitäten zu höheren Effizienzen der beteiligten Prozesse führen, ist es erstrebenswert, die Bauteile bei möglichst hohen Lichtintensitäten zu betreiben. Zur optimalen Ausnutzung der nichtlinearen Eigenschaften des Kristalls wird daher intensives Laserlicht mittels Linsen in das Material fokussiert oder das Licht wird im Kristall in Wellenleitern geführt. Dabei ergibt sich allerdings folgendes Problem:

Die Kristalle reagieren auf die hohen Intensitäten durch Veränderung ihrer Materialeigenschaften. Dieser Effekt wird als „optischer Schaden“ („optical damage“) bezeichnet. Er führt dazu, dass durch das Material geführte Laserstrahlen stark aufgefächert und gestreut werden und somit ihr Intensitätsprofil verändern. In Folge dessen nimmt die durch den Wellenleiter geführte Lichtleistung stark ab. In Volumenkristallen treten zudem Linseneffekte auf, die die Strahlen fokussieren oder defokussieren können, so dass das sorgfältig berechnete optische Bauelement seine Funktion nicht mehr erfüllen kann. Dabei tragen zum optischen Schaden in Lithiumniobat und Lithiumtantalat zwei Effekte bei, die unabhängig voneinander auftreten können:

Als erstes ist der sogenannte „photorefraktive Effekt“ zu nennen, der bei Bestrahlung des Kristalls mit Licht im sichtbaren Spektralbereich zu einer Umverteilung von Ladungen zwischen Störstellen im Material führt. Die Ladungsträger werden in den beleuchteten Bereichen angeregt, bewegen sich durch den Kristall hindurch und werden letztlich an Störstellen in unbeleuchteten Bereichen wieder eingefangen. In Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen ist dabei der volumenphotovoltaische Effekt der dominierende Ladungsantrieb. Die Ladungsumverteilung bewirkt den Aufbau von elektrischen Raumladungsfeldern im Material, die den Brechungsindex über den elektrooptischen Effekt modulieren. Diese lichtinduzierten Brechungsindexinhomogenitäten verursachen optischen Schaden.

Dabei tragen gerade in Fall von Lithiumniobat und Lithiumtantalat verschiedene Arten von Störstellen zum lichtinduzierten Ladungstransport bei. So wird unterschieden zwischen intrinsischen, also materialeigenen, und extrinsischen, also materialfremden Störstellen. Die wichtigste extrinsische Störstelle ist Eisen, das in Lithiumniobat und Lithiumtantalat als Fe^{2+} und Fe^{3+} vorkommt. Dabei wirkt Fe^{2+} als Spender und Fe^{3+} als Fänger für Elektronen, die durch Lichteinstrahlung im Material umverteilt werden können. Schon eine geringe Verunreinigungsmenge an Eisen reicht aus, um starke lichtinduzierte Raumladungsfelder aufzubauen und damit störenden optischen Schaden zu erzeugen. Die schwer zu kontrollierende Restverunreinigung des Kristalls an Eisen ist daher ein grundsätzliches Problem. Zwar ist es durch optimierte Herstellungsverfahren mittlerweile gelungen, kommerziell erhältliche Lithiumniobat-Kristalle mit verhältnismäßig geringen Eisenverunreinigungen herzustellen, bei denen die Eisenkonzentration bei nur wenigen ppm (parts per million) liegt, dennoch kann der optische Schaden nicht vollständig unterdrückt werden. Neben dem Eisen bilden auch andere Übergangsmetalle extrinsische, den optischen Schaden verstärkende Störstellen in Lithiumniobat und Lithiumtantalat. Beispiele hierfür sind Kupfer, Mangan, Chrom oder Cer.

Die wichtigsten intrinsischen, den Ladungstransport unterstützende Störstellen in Lithiumniobat bilden im Kristallgitter fehlplazierte Niob-Ionen, die an einem Lithiumplatz eingebaut sind. Diese Störstellen sind in kongruent schmelzendem Lithiumniobat schon aus thermodynamischen Gründen immer in einer gewissen Konzentration zu finden. Durch Lichteinstrahlung können von diesen Störstellen Elektronen abgelöst und im Material umverteilt werden, so dass sich ein optischer Schaden durch Raumladungsfelder ergibt.

Die Eisenstörstellen und die fehlplazierten Niob-Ionen befinden sich energetisch gesehen in der Bandlücke des Kristalls. Bezogen auf das Leitungsband liegt Eisen dabei energetisch tiefer, fehlplaziertes Niob dagegen flacher. Dieses Schema wird auch als „Zwei-Zentren-Modell“ bezeichnet. Durch Einstrahlung von intensivem Licht können Elektronen von den Störstellen ins Leitungsband angeregt werden, wo sie nach dem Umherwandern von anderen Störstellen wieder eingefangen

werden. Andererseits können Ladungsträger aber auch durch direkte Übergänge von einer Störstellensorte in die andere gelangen, ohne dass ein Umweg über das Leitungsband nötig wird.

Als weiterer Effekt trägt der thermooptische Effekt zum optischen Schaden bei. Dieser beschreibt die Änderung der Brechungsindizes des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur. Wenn ein stark fokussierter Laserstrahl auf den Kristall trifft, so werden mitunter Intensitäten im Bereich vieler Gigawatt pro Quadratmeter erreicht. Wird ein Teil des Lichts vom Material absorbiert, so wandelt sich die Lichtenergie in Wärmeenergie um, und der Kristall erhitzt sich lokal. Dies führt ebenfalls zu lokalen Änderungen des Brechungsindex und damit zu optischem Schaden.

Im Stand der Technik sind verschiedene Methoden bekannt, den optischen Schaden in Lithiumniobat oder -tantalat zu vermindern. Diese Verfahren lassen sich in sechs Untergruppen unterteilen, die im folgenden kurz skizziert werden:

Der durch Lichteinstrahlung erzeugte optische Schaden in handelsüblichen Lithiumniobat-Kristallen kann gemindert werden durch Heizen der Kristalle auf Temperaturen bis typischerweise 200°C. Diese Methode ist weit verbreitet und wird insbesondere für Anwendungen in der Frequenzverdopplung und in OPO's eingesetzt. Sie dient auch zur thermischen Abstimmung der Phasenanpassungs-Wellenlänge der Strahlung. Dabei müssen die geänderten Brechungsindizes des Materials bei der Arbeitstemperatur in die Konzeption der Bauteile einbezogen werden. Das ist aber kein Problem, da die Temperaturerhöhung homogen über den ganzen Kristall erfolgt, wenn dieser von außen mit einem geeigneten Heizer homogen erwärmt wird. Die Ursache des Effekts wird folgendermaßen gedeutet: Durch das Heizen des Materials wird die elektronische Photoleitfähigkeit stark erhöht. Dadurch werden die lichtinduzierten Raumladungsfelder praktisch kurzgeschlossen, wodurch sich der optische Schaden dramatisch verringert.

Es ist zudem bekannt, den Kristall zur Minderung des optischen Schadens mit Magnesium, Zink oder Indium zu dotieren. Diese Methode zielt darauf ab, den optischen Schaden durch Elimination des zweiten, flachen Zentrums zu

beseitigen, indem große Mengen Magnesium, Zink oder Indium der Kristallschmelze zugesetzt werden. Problematisch ist allerdings, dass zu einer akzeptablen Beseitigung des optischen Schadens eine so hohe Konzentration der Verunreinigungen im Kristall erforderlich ist (im Fall des Mg ca. 5 mol%), dass sich die optische Qualität der Kristalle stark verschlechtert. Insbesondere die Homogenität des Kristalls leidet, so dass das Material für Anwendungen nicht in Frage kommt, bei denen es großer Kristalle bedarf. Gerade diese sind aber von besonderem Interesse, da große Kristalle die Effizienzen der nichtlinearen Prozesse enorm steigern. Auch hier wird die periodische Polbarkeit der Kristalle durch die Magnesium-Dotierung erschwert. Derart dotiertes Lithiumniobat und – tantalat findet kaum kommerzielle Anwendung, da es auch preislich in keinem Verhältnis zu handelsüblichen undotierten Kristallen steht.

Als weitere Methode bietet sich die Geometrie entlang der c-Achse an. Dabei wird ausgenutzt, dass die den optischen Schaden verursachenden Raumladungsfelder sich in erster Linie entlang der kristallographischen c-Achse im Material aufbauen. Für integriert-optische Komponenten ist es daher zweckmäßig, die optischen Wellenleiter entlang der c-Achse verlaufen zu lassen, um damit den optischen Schaden zu minimieren. Dadurch bauen sich die störenden Raumladungsfelder entlang des Wellenleiters und nicht senkrecht dazu über dessen Querschnitt auf.

Zudem ist es bekannt, periodisch gepoltes Lithiumniobat (PPLN) zu verwenden. Das PPLN zeichnet sich dadurch aus, dass die Richtung der kristallographischen c-Achse räumlich periodisch invertiert ist. Das bewirkt, dass der Kristall in viele kleine Domänen unterteilt wird, die typischerweise eine Breite von nur wenigen Mikrometern haben. Da sich angrenzende Bereiche positiver und negativer Nettoladung gegenseitig aufheben, wird die über einen großen Kristallbereich integrierte lichtinduzierte Ladungsumverteilung stark ineffizient. Das wiederum führt zu einer starken Verminderung des optischen Schadens, da die resultierenden Raumladungsfelder verhältnismäßig klein sind. Trotzdem kann schon dieser geringe Effekt eine Verletzung der Phasenanpassbedingungen und damit den Ausfall des Bauteils nach sich ziehen.

Zur Minderung des Schadens kann auch stöchiometrisches Lithiumniobat eingesetzt werden. Darunter wird eine Kristallzusammensetzung verstanden, die bezogen auf die Gesamtzahl der Lithium- und Niob-Ionen einen Anteil von ca. 50 % Lithium-Ionen enthält. Handelsübliches, sogenanntes „kongruent schmelzendes“ Material hat dagegen nur einen Gehalt von 48.4 % Lithium. Stöchiometrisches Lithiumniobat zeichnet sich durch einen starken Anstieg der Photoleitfähigkeit aus. Dadurch werden die lichtinduzierten Raumladungsfelder kurzgeschlossen und der optische Schaden reduziert. Wie im Fall des magnesiumdotierten Materials tritt auch bei stöchiometrischen Kristallen das Problem auf, dass das Material nicht reproduzierbar hergestellt werden kann. Dies verhindert den kommerziellen Einsatz solcher Kristalle.

Eine weitere Möglichkeit ist, integriert-optische Wellenleiter einzusetzen, bei denen die zur Lichtführung notwendige Erhöhung des Brechungsindex durch chemischen Protonenaustausch geschieht (APE – „annealed proton exchange“). Solche zeigen im Gegensatz zu konventionell durch Titaneindiffusion hergestellten Wellenleitern einen stark verminderter optischen Schaden. Dieser Effekt wird folgendermaßen gedeutet: Den im Material vorhandenen Protonen wird die Eigenschaft zugeschrieben, den Reduktionsgrad $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ der vorhandenen Restverunreinigung an Eisen zu verändern. Wenn viele Protonen im Material vorhanden sind, so soll dies dazu führen, dass Fe^{2+} in Fe^{3+} umgeladen wird. Die Anfälligkeit des Materials gegenüber optischem Schaden ist damit stark vermindert. Titaneindiffundierte Wellenleiter in Lithiumniobat zeigen genau den umgekehrten Effekt. Hier wird spekuliert, dass das eindiffundierte Titan dazu führt, dass Fe^{3+} in Fe^{2+} umgewandelt wird. In der Tat sind titaneindiffundierte Wellenleiter sehr viel sensitiver gegenüber optischem Schaden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr, ein Verfahren zu schaffen, das sich mit einfachen Mitteln kostengünstig umsetzen lässt und mit dem Kristalle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat, effizient gegen optischen Schaden desensibilisiert werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Die generelle Idee der Erfindung liegt darin, die Anfälligkeit der Kristalle auf optischen Schaden dadurch zu reduzieren, dass die Dunkelleitfähigkeit des Materials durch geeignete Behandlungen gesteigert wird. Das führt dazu, dass die den optischen Schaden verursachenden Raumladungsfelder kurzgeschlossen werden, so dass sich der Effekt nicht so stark ausprägen kann. Eine gezielte Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit kann dabei erfindungsgemäß auf verschiedene Art und Weise geschehen:

Zum einen kann die Protonenkonzentration des Materials gesteigert werden. So ist es bekannt, dass die Dunkelleitfähigkeit undotierter und schwach eisendotierter Lithiumniobat-Kristalle von beweglichen Protonen dominiert ist. Dabei nimmt die protonische Leitfähigkeit exponentiell mit der Temperatur zu. Aus temperatur-abhängigen Messungen ist eine Aktivierungsenergie von 1.1 eV für den Prozess gefunden worden. Die hohe Dunkelleitfähigkeit der Protonen wird zum Beispiel bei der Methode des thermischen Fixierens genutzt, mit der sich quasi-permanente Hologramme in Lithiumniobat erzeugen lassen. Dabei wird das Material während oder nach dem Beleuchten auf Temperaturen um 180 °C erhitzt, was die Beweglichkeit der Protonen im Material extrem steigert. Die Protonen bewegen sich dann durch Drift in dem durch Lichteinstrahlung erzeugten Raumladungsfeld und kompensieren es aufgrund ihrer Ladung. Das führt dazu, dass während des Fixierprozesses keine oder nur geringe Beugungseffizienzen geschriebener Hologramme detektiert werden können.

Die Protonenkonzentration bei bislang bekanntem Material ist durch den Züchtungsprozess der Kristalle festgelegt und damit durch den Hersteller vorgegeben. Messungen zeigen, dass die Protonenkonzentration bei maximal etwa $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ liegt (s. Tabelle). In der Tabelle sind eingetragen gemessene Protonenkonzentrationen kongruent schmelzender, undotierter Lithiumniobat-Kristalle. Es zeigt sich, dass die Protonenkonzentrationen handelsüblicher Kristalle verschiedener Hersteller nicht sonderlich stark voneinander abweichen. Es lässt sich daraus also ableiten, dass handelsübliche, kongruent schmelzende Lithiumniobat-Kristalle eine Protonenkonzentration von maximal $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ haben.

Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	$C_{H^+} [10^{24} m^{-3}]$
Crystal Technology	CR1	kongruent	1.89 – 2.19
Deltronic Crystal	DEL1	kongruent	0.91 – 1.41
Oxide	OX1	kongruent	1.59 – 1.78
Oxide	OX2	kongruent	1.40 – 1.44
Oxide	OX3	kongruent, 1% MgO	0.50 – 0.56
Oxide	OX4	kongruent, 1% MgO	0.30 – 0.32
Roditi	RO1	kongruent	1.65 – 1.84
Thorlabs	TH1	kongruent	2.03 – 2.42

Es ist zudem bekannt, dass sich die Protonenkonzentration durch eine der beschriebenen Methoden ändert. Die Erfindung liegt nun darin, sich den direkten Zusammenhang zwischen der Protonenkonzentration und der Verminderung von optischem Schaden zu Nutze zu machen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den Kristall außerdem einem Heizprozess auszusetzen.

Dieses Vorgehen ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Letztendlich wurde bislang der Protonenkonzentration von Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Volumenkristallen keine Bedeutung im Hinblick auf die Verminderung des optischen Schadens zugemessen. Ein Zusammenhang zwischen der protonischen Dunkelleitfähigkeit und der Verringerung des optischen Schadens wurde bislang nicht gesehen:

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass protonenausgetauschte Wellenleiter in Lithiumniobat, also integriert-optische Komponenten, eine stark erhöhte Dunkelleitfähigkeit zeigen. Die gezielte Übertragung dieses Effekts auf allgemeine Kristalle und sein Einsatz zur Reduktion des optischen Schadens ist jedoch unbekannt. Es ist bisher auch nicht bekannt, diese Komponenten zwecks weiterer Erhöhung der protonischen Dunkelleitfähigkeit zu heizen.

Ganz allgemein ist auch schon darüber berichtet worden, dass Bereiche in Lithiumniobat-Kristallen mit hoher Protonenkonzentration eine höhere Resistenz gegenüber optischer Beschädigung zeigen. Allerdings wird nicht die Steigerung der Konzentration von Protonen zur Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit und damit zur Nutzbarmachung des Effektes vorgeschlagen. Das war auch nicht möglich, da im Rahmen dieser Arbeit keinerlei Interpretation des Effekts geliefert und kein Zusammenhang zwischen der Protonenkonzentration und der Dunkelleitfähigkeit hergestellt worden ist. Auch wird das Heizen des Kristalls nicht vorgeschlagen, um die Dunkelleitfähigkeit zu erhöhen.

Erfindungsgemäß wird die protonische Leitfähigkeit dadurch gesteigert, dass die Konzentration der Protonen im Material gezielt durch eine geeignete Vorbehandlung erhöht wird. Die Dunkelleitfähigkeit σ_0 lässt sich schreiben als

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) , \quad \sigma_0 = \frac{c_{H^+} e^2 D_0}{k_B T}$$

Sie wächst demnach einerseits mit der Temperatur T und andererseits linear mit der Protonenkonzentration c_{H^+} . Dabei ist e die Elementarladung, k_B die Boltzmann-Konstante, D_0 der exponentielle Vorfaktor der Diffusionskonstante und $\varepsilon = 1.1 \text{ eV}$ die bereits eingeführte Aktivierungsenergie.

Die Protonenkonzentration von Lithiumniobat-Kristallen wird durch Auswertung von Absorptionsmessungen bestimmt. Dazu wird mit ordentlich polarisiertem Licht die OH-Streckschwingung bei 2870 nm detektiert. Die Höhe dieser Absorptionsbande ist proportional zur Protonenkonzentration des Materials und wird beschrieben durch:

$$c_{H^+} = 1.67 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \times \alpha_{2870 \text{ nm}}$$

Dabei ist $\alpha_{2870 \text{ nm}}$ der Absorptionskoeffizient bei der angegebenen Wellenlänge.

Erfindungsgemäß wird die Protonenkonzentration um ein signifikantes Maß erhöht, wobei als signifikante Steigerung eine Steigerung um über 50%

anzusehen ist. Dadurch erhöht sich ebenfalls die Dunkelleitfähigkeit des Materials. Folglich verringert sich die Stärke des lichtinduzierten Raumladungsfeldes, während die Resistenz des Materials gegenüber optischer Beschädigung ansteigt.

Die Protonenkonzentration handelsüblicher Lithiumniobat-Kristalle kann durch Temperprozesse oder durch chemische Prozesse dauerhaft gesteigert werden. Als Methoden bieten sich dabei das Heizen der Kristalle in protonenreicher Atmosphäre bei hohen Temperaturen um 1000°C und/oder mit angelegtem elektrischen Feld und/oder unter hohem Druck an. Beim einem chemischen Protonenaustausch werden Lithium-Ionen durch Protonen ersetzt. Durch diese Prozesse kann die Protonenkonzentration signifikant über das Niveau handelsüblicher Kristalle, das maximal bei etwa $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ liegt, gesteigert werden. Mit den beschriebenen Methoden wird eine Protonenkonzentration von größer als $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ erreicht.

In einer besonderen Ausführungsform wird die Dunkelleitfähigkeit durch eine signifikante Steigerung der Deuteronenkonzentration über das handelsübliche Niveau hinaus erreicht. Als signifikant wird das Überschreiten eines Werts von $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ angesehen. In dieser Ausführungsform kommt statt der protonischen eine deuteronische Dunkelleitfähigkeit zum Tragen.

Beide genannten Arten der Dotierung können durchgeführt werden, indem der Kristall in einer entsprechend mit Ionen angereicherten Atmosphäre geheizt wird und/oder erhöhtem Druck und/oder einem elektrischen Feld ausgesetzt wird.

Eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit kann dabei erfindungsgemäß gleichsam durch eine Steigerung der Eisenkonzentration des Materials geschehen. So zeigen hoch eisendotierte Lithiumniobat-Kristalle eine Dunkelleitfähigkeit, die nicht mehr von Protonen dominiert ist. Stattdessen ist die Dunkelleitung jetzt elektronischer Natur: Durch thermische Anregung können Elektronen von Fe^{2+} -Zentren abgelöst und von Fe^{3+} -Zentren wieder eingefangen werden. Ein lichtinduziertes Raumladungsfeld wird dadurch schnell wieder gelöscht. Die Erfindung beruht nun darauf, das Material so stark mit Eisen zu dotieren, dass die elektronische Dunkelleitfähigkeit signifikant erhöht wird. Dies hat wiederum ein

Kurzschließen der lichtinduzierten Raumladungsfelder zur Folge und bewirkt damit eine Steigerung der Resistenz gegenüber optischer Beschädigung.

In stark eisendotierten Lithiumniobat-Kristallen bildet sich eine signifikante Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich aus, deren Maximum bei einer Wellenlänge von 477 nm liegt. Diese Absorption, die sich proportional zur Fe^{2+} -Konzentration im Kristall verhält, ist von Nachteil, wenn das optische Bauteil mit sichtbarem Licht arbeiten soll. Durch kurzfristiges Heizen des Kristalls in geeigneter Atmosphäre bei Temperaturen um 1000 °C lässt sich allerdings Fe^{2+} dauerhaft in Fe^{3+} überführen und damit die störende Absorption verringern.

Stark eisendotierte Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalle werden derzeit nicht zur Verminderung des optischen Schadens eingesetzt. Stattdessen erfolgt genau das Gegenteil: Die Hersteller legen Wert darauf, möglichst reine Kristalle zu züchten, die so wenig Eisenverunreinigungen wie möglich enthalten. Damit soll der photorefraktive Effekt und folglich die Ausprägung des optischen Schadens unterbunden werden.

Außerdem kann eine erhöhte Dunkelleitfähigkeit dadurch erreicht werden, dass das Material nicht mit Eisen, sondern mit anderen extrinsischen Ionen dotiert ist, deren Gesamtkonzentration den Wert an Restverunreinigungen handelsüblicher, undotierter Lithiumniobat-Kristalle signifikant übersteigt. Als signifikant wird das Überschreiten eines Werts von $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ angesehen.

Es ist im Hinblick auf beide erfindungsgemäß vorgeschlagenen Methoden vorteilhaft, den jeweiligen Effekt mit der Methode der Temperaturerhöhung des Kristalls zu verknüpfen. Dadurch erhöht sich die protonische, die deuteronische beziehungsweise die elektronische Dunkelleitfähigkeit noch weiter, so dass die Resistenz des Kristalls gegenüber optischer Beschädigung weiter zunimmt. Das erlaubt, optische Bauteile unter Beibehaltung der Methode des Kristallheizens einzusetzen, die aber dann weitaus höheren Lichtleistungen ausgesetzt werden können als bisher, bevor störender optischer Schaden auftritt.

00-00-00

15

P02146

- 12 -

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Erfindung eine neue Methode darstellt, den optischen Schaden in Volumenkristallen zu vermindern und damit das Material für einen größeren Anwendungsbereich attraktiv zu machen. Durch Dotierung der Kristalle mit großen Mengen von Protonen, Deuteronen oder Eisen-Ionen wird die Dunkelleitfähigkeit des Materials stark erhöht. Zusätzliches Heizen des Materials verstärkt den Effekt. Das Verfahren führt zum Kurzschließen der lichtinduzierten Raumladungsfelder und damit zur Reduktion des photorefraktiven Effekts. Als Konsequenz wird der Kristall resistent gegenüber optischer Beschädigung.

23.12.2002

BD T-P02146 C

Ansprüche

1. Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls durch Dotierung mit extrinsischen Ionen erhöht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall mit Protonen dotiert wird, welche die protonische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als $3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, insbesondere mehr als $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ erreicht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall mit Deuteronen dotiert wird, welche die deuteronische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ erreicht wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Kristall mit Ionen dotiert wird, welche die elektronische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ erreicht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Ionen Eisen-Ionen sind, deren Konzentration mehr als $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ erreicht.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Ionenkonzentration durch Heizen des Kristalls in einer ionenreichen Atmosphäre erhöht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6;
dadurch gekennzeichnet, dass das Heizen unter Beaufschlagung durch hohen Druck, insbesondere über 100bar, geschieht.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass während der Dotierung ein elektrisches Feld an den Kristall angelegt wird.
9. Kristall, der durch Erhöhung seiner Dunkelleitfähigkeit durch das Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche desensibilisiert ist.
10. Optisches Bauteil aufweisend einen Kristall nach Anspruch 9.

23.12.2002
BD T-P02146 Z

Zusammenfassung

Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird und wobei die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls durch Dotierung mit extrinsischen Ionen erhöht wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.